

# PRODUCTION OF FLAME-RETARDANT FIBER

**Publication number:** JP2084528

**Publication date:** 1990-03-26

**Inventor:** TAKAGI JUN; SUMIYA TATSUAKI

**Applicant:** JAPAN EXLAN CO LTD

**Classification:**

**- international:** *D06M11/00; D01F6/18; D06M11/11; D06M13/02; D06M13/322; D06M13/325; D06M13/338; D06M101/00; D06M101/16; D06M101/18; D06M101/22; D06M101/26; D06M101/28; D06M11/00; D01F6/18; D06M13/00; (IPC1-7): D06M11/00; D06M101/26*

**- european:**

**Application number:** JP19880162119 19880628

**Priority number(s):** JP19880162119 19880628

**Report a data error here**

## Abstract of JP2084528

**PURPOSE:** To obtain a highly flame-retardant fiber having low degree of swelling by introducing crosslinkage to a drawn acrylic fiber which is not subjected to heat treatment, introducing carboxyl group and amide group thereto by hydrolysis reaction and then forming crosslinking of a polyvalent metal ion. **CONSTITUTION:** A drawn acrylic fiber (preferably having  $\geq 50\%$  acrylonitrile content) which is not subjected to heat treatment is e.g., treated with hydrazine to introduce crosslinkage to the fiber and hydrolyzed e.g., by immersing the fiber into an aqueous solution of alkali metal hydroxide to remove a nitro group and a polyvalent metal such as zinc is introduced by introducing 1.0-4.5m mol carboxyl group and amide group thereto and then ionically crosslinking the fiber e.g., by treating the fiber with aqueous solution of zinc oxide salt to provide the aimed flameretardant fiber, preferably having  $\geq 1.5\text{g/d}$  tensile strength,  $\leq 80\%$  degree of swelling of water and  $\geq 32$  limiting oxygen index..

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-84528

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 06 M 11/00  
// D 06 M 101:26

識別記号 庁内整理番号  
8521-4L

⑭ 公開 平成2年(1990)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 難燃性繊維の製造法

⑯ 特 願 昭63-162119

⑰ 出 願 昭63(1988)6月28日

⑱ 発 明 者 高 木 潤 岡山県岡山市金岡西町615番1号  
⑲ 発 明 者 住 谷 龍 明 岡山県岡山市金岡東町3丁目1番12号  
⑳ 出 願 人 日本エクスラン工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

難燃性繊維の製造法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

延伸後熱処理前のアクリル系繊維に架橋結合を導入した後、加水分解反応により1.0～4.5 mmol/lのカルボキシル基と残部にアミド基を導入し、次いで多価金属イオン架橋を形成させることを特徴とする難燃性繊維の製造法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、低膨潤度で且つカードがけ等の加工に耐える実用性能を備えた高度難燃性繊維の製造法に関する。

(従来の技術と問題点)

従来より、難燃性繊維を得るため多くの方法が提案されており、その一方法としてリン化合物、ハロゲン化合物などの難燃剤を繊維表面に付着固定させる後加工法があるが、この方法では一般に耐久性、風合変化、難燃剤自体及び燃

焼時の毒性など種々の欠点がある。

また、他の代表例としてハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン等のハロゲン化単量体を共重合させた重合体を用いて繊維を形成させる方法もあるが、この方法で高度難燃性繊維を得るためにはハロゲン化単量体を多量に共重合させる必要があり、その結果、やはり、燃焼時の有毒ガス発生などの本質的欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、上述した耐久性、燃焼時の毒性などの本質的欠点がなく、カードがけ等の加工に耐える実用性能を備えた高度難燃性繊維を工業的に製造する手段を提供することである。

(課題を解決するための手段)

上述した本発明の目的は、延伸後熱処理前のアクリル系繊維に架橋結合を導入した後、加水分解反応により1.0～4.5 mmol/lのカルボキシル基と残部にアミド基を導入し、次いで多価金属イオン架橋を形成させる手段により、工業的に有利に達成される。

出発アクリル系繊維は、アクリロニトリル（以下、ANという）を40重量%以上、好ましくは50%以上含有するAN系重合体より形成された延伸後熱処理前の繊維であり、短繊維、トウ、不織布等いずれの形態のもでもよい。

AN系重合体は、AN単独重合体、ANと他のモノマーとの共重合体のいずれでもよく、他のモノマーとしては、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン；（メタ）アクリル酸のエステル；メタリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等のスルホン酸含有モノマー及びその塩；（メタ）アクリル酸、イタコン酸等のカルボン酸含有モノマー及びその塩；アクリルアミド、スチレン、酢酸ビニル等のその他のモノマーが挙げられる。

なお、延伸後熱処理前のアクリル系繊維とは、AN系重合体の紡糸原液を、常法に従って湿式、乾/湿式又は乾式紡糸し、延伸配向され、乾燥・繊維密化、湿熱緩和処理等の熱処理の施されていない繊維を言い、中でも湿式又は乾/湿式紡糸、

場合には、最終的に高度の難燃性繊維を提供することができず、また上限を越えると、実用上満足し得る物性のものが得られない。

イオン架橋法としては、Zn、Cu、Ca、Fe等の多価金属、中でもZnの塩の1~20重量%水溶液で10~100℃の温度で処理することが望ましい。なお、イオン架橋による多価金属の導入量としては、本発明の目的達成上0.5~3.5 meq/g、好ましくは1.0~3.0 meq/gの範囲内が望ましい。

このようにして、引張強度が1g/d以上、好ましくは1.5g/d以上、水膨潤度が100%以下、好ましくは80%以下、限界酸素指数（LOI）が3.0以上、好ましくは3.2以上の難燃性繊維を提供することができる。

（発明の効果）

出発アクリル系繊維として延伸後熱処理前の繊維を使用することにより、後続の反応液中への繊維の分散性、繊維中への反応液の浸透性などが改善され、以て架橋結合の導入や加水分解

## 特開平2-84528 (2)

延伸後の水膨潤ゲル状繊維（内部水分率：80~150%）が好ましい。

出発アクリル系繊維に架橋結合を導入する方法としては、ニトリル基を利用してヒドラジン、ヒドロキシルアミン等で処理する、アミド基を利用してホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類と酸性触媒存在下で反応させる等の手段が挙げられる。

また、加水分解反応によりニトリル基を実質的に消失させ、1.0~4.5 mmol/g、好ましくは1.5~3.5 mmol/gのカルボキシル基と残部にアミド基を導入する方法としては、アルカリ金属水酸化物、アンモニア等の塩基性水溶液、或は硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸の水溶液を含ま、又は該水溶液中に原料繊維を浸漬した状態で加熱処理する手段が挙げられる。なお、前記架橋結合の導入と同時に加水分解反応を行なうこともできるが、架橋結合導入後に加水分解を行なったものの方が難燃性の点で好ましい。

なお、カルボキシル基が上記下限に満たない

の反応が均一かつ速やかに行なわれ、最終的に難燃性能の耐久性、燃焼時の毒性などの問題がなく、実用上問題のない繊維物性を維持し、かつ水膨潤度も一定水準以下に抑えられており、しかも高度の難燃性を備えた繊維を工業的有利に製造する手段を提供し得た点が本発明の特長すべき効果である。

このようにして得られた難燃性繊維は、任意の使用形態で、高度の難燃性が求められる用途分野において広く用いられる。

（実施例）

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の部及び百分率は、断りのない限り重量基準で示す。

なお、ニトリル基の存否、カルボキシル基量（mmol/g）、多価金属導入量（meq/g）、水膨潤度（%）及びLOIは、以下の方法により求めた。

(1) ニトリル基の存否

供試繊維のIRスペクトルを求め、ニトリル

## 特開平2-84528(3)

基の吸収ピークの存否を確認した。

## (2) カルボキシル基量 (mmol/g)

十分乾燥した供試繊維約1gを精秤し(Xg)、これに200mlの水を加えた後、50°Cに加熱しながら1N塩酸水溶液を添加してpH2にし、次いで0.1N苛性ソーダ水溶液で常法に従って滴定曲線を求めた。該滴定曲線からカルボキシル基に消費された苛性ソーダ水溶液消費量(Ycc)を求めた。以上の測定結果から、次式によって算出した。

$$(\text{カルボキシル基量}) = \frac{0.1 Y}{X}$$

尚、多価カチオンが含まれる場合は、常法によりこれらのカチオンの量を求め、上式を補正する必要がある。

## (8) 多価金属導入量 (meq/g)

元素分析により求めた。

## (4) 水膨潤度 (%)

供試繊維約0.4gを25°Cの純水300ml中に30分間浸漬した後、遠心脱水(300G×

1/10の水溶液に浸漬(浴比1:30)して100°C×8時間処理し、次に30%苛性ソーダ水溶液中に浸漬し、攪拌下に10分間煮沸し、水洗、乾燥した。得られた繊維には実質的にニトリル基は残存しておらず、3.0mmol/gのカルボキシル基が導入されていた。

次に、この繊維を5%塩化亜鉛水溶液で20°C×30分間処理して繊維(I)を作製した。

繊維(I)の引張強度は1.8g/d、水膨潤度は50%、Zn導入量は2.1meq/g、LOIは34であった。

なお、50%苛性ソーダ水溶液を用いて30分間煮沸して4.9mmol/gのカルボキシル基を導入する外は繊維(I)と同様にして作製した比較繊維(A)は非常に脆く、0.3g/dの引張強度しか有していなかった。

また、原料繊維1を乾燥/湿球=120°C/50°Cの雰囲気下で乾燥緻密化した後、120°Cのステーム中で湿熱緩和処理して得られた繊維を、繊維(I)と同様に処理して比較繊維(B)を

3分、但しGは重力加速度)して調整した試料の重量を測定(W<sub>1</sub>g)し、次に該試料を80°Cの真空乾燥機中で恒量になるまで乾燥した繊維の重量を測定(W<sub>2</sub>g)し、次式によって算出した。

$$(\text{水膨潤度}) = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100$$

## (5) LOI

JIS K7201の最低燃焼指数の測定法に従って行なった。

## 実施例1

AN90%及びアクリル酸メチル(以下、MAという)10%からなるAN系重合体(30°Cジメチルホルムアミド中での極限粘度(η):1.2)10部を48%のロダンソーダ水溶液90部に溶解した紡糸原液を、常法に従って紡糸、延伸(全延伸倍率:10倍)し、単繊維繊維1.5dの原料繊維1(内部水分率:50%)を得た。

原料繊維1をヒドラジンヒドレート300g

作製した。この繊維(B)は、1.8g/dの引張強度を有していたが、ニトリル基が残存しており、LOIは25であった。

## 実施例2

MAに代えて塩化ビニリデンを使用する外は実施例1と同様にして原料繊維2(内部水分率:55%)を得、これを実施例1と同様に処理して繊維(II)を作製した。

繊維(II)のカルボキシル基量は2.8mmol/g、引張強度は1.7g/d、水膨潤度30%、Zn導入量は1.9meq/g、LOIは37であった。

## 実施例3

MAに代えて酢酸ビニルを使用する外は実施例1と同様にして原料繊維3(内部水分率:50%)を得た。

これをヒドロキシルアミン硫酸塩50g/l水溶液を苛性ソーダでpH8に調整した処理液を用い(浴比1:10)100°C×30分間処理し、次に15N硝酸水溶液を用いて65°C×3時間処理した。

特開平2-84528(4)

得られた繊維にはニトリル基の存在が認められず、 $2.9 \text{ mmol/g}$ のカルボキシル基が導入されていた。

この繊維を10%硫酸銅で $20^\circ\text{C} \times 80$ 分間処理して繊維(Ⅲ)を作製した。

繊維(Ⅲ)の引張強度は $1.5 \text{ g/d}$ 、水膨潤度は60%、Cu導入量は $2.8 \text{ meq/g}$ 、LOIは33であった。

特許出願人 日本エクスラン工業株式会社

